

552,449

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092111 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 211/61, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000140
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 13 日 (13.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-106231 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 正和 (FU-NAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: An aromatic amine derivative having a specific structure comprising a substituted anthracene structure and connected thereto an amine structure substituted by a substituted benzene ring; and an organic electroluminescent element comprising a cathode, an anode, and one or more thin organic film layers sandwiched therebetween which comprise at least a luminescent layer, wherein at least one of the thin organic film layers consists only of the aromatic amine derivative or contains the derivative as a component of a mixture. The element is high in luminance and luminescence efficiency and has a long life. The aromatic amine derivative is a novel one which realizes the element.

(57) 要約: 本発明は、置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結した特定構造を有する芳香族アミン誘導体、及び陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体を提供すること。

WO 2004/092111 A1

明 細 書

芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、新規な芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。

イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。

Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いた積層構造を採用している。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めることができ、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めることができ、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができる等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（

注入) 層の 3 層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるために、素子構造や形成方法に種々の工夫がなされている。

発光材料としてはトリス (8-キノリノラート) アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている (例えば、特開平 8-239655 号公報、特開平 7-138561 号公報、特開平 3-200289 号公報等) が、その発光効率や寿命が実用可能なレベルにまで到達せず不十分であった。

また、特開 2001-207167 号公報には、アミノアントラセン誘導体を緑色発光材料として用いた素子が開示されている。しかしながら、この材料からは、長寿命かつ高効率発光が得られないことから、実用に供することができなかった。

近年、高輝度且つ長寿命の有機 EL 素子が開示あるいは報告されてはいるが、未だ必ずしも十分なものとはいえない。そのため、より優れた発光効率を有する有機 EL 素子用材料の開発が強く求められている。

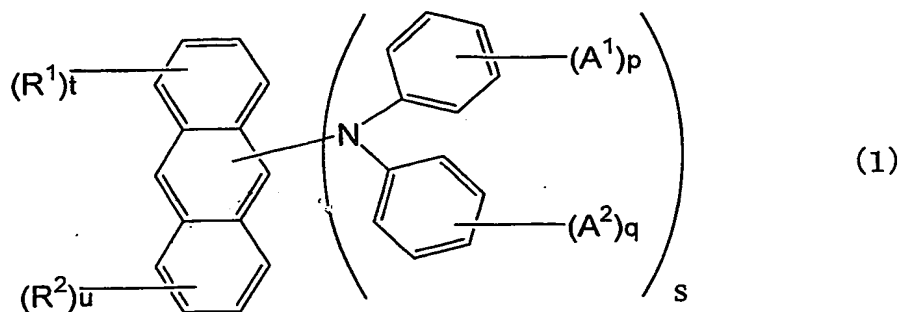
発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機 EL 素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機 EL 素子用材料及びそれを使用した有機 EL 素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 (1) で表される、置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結した芳香族アミン誘導体を用いることにより、その目的を達成し得る

ことを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。



（式中、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 p 及び q はそれぞれ 1 ～ 5 の整数であり、 s は 1 ～ 9 の整数である。 p 、 q がそれぞれ 2 以上の場合、複数の A^1 、 A^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。ただし、 A^1 及び A^2 の両方が水素原子である場合はない。

R^1 は、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 10 の 2 級又は 3 級のアルキル基を表し、 t は 1 ～ 9 の整数である。 t が 2 以上の場合、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 R^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もし

くは無置換の炭素数1～10のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、uは0～8の整数である。uが2以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なっているもよい。s+t+uは2～10の整数である。)

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。前記発光層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有すると好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(6)のNMRスペクトルを示す図である。

図2は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(7)のNMRスペクトルを示す図である。

図3は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(8)のNMRスペクトルを示す図である。

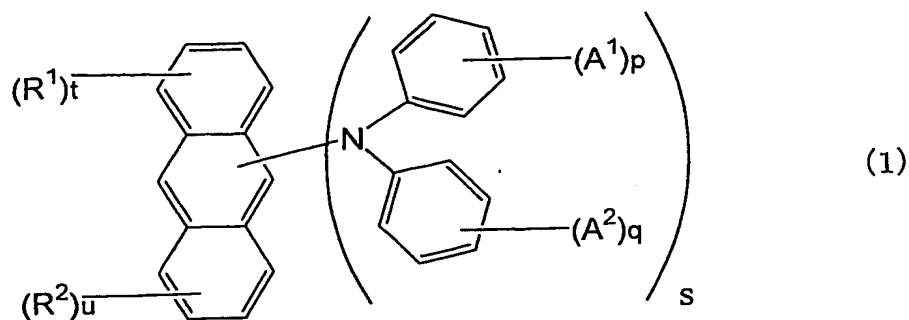
図4は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(9)のNMRスペクトルを示す図である。

図5は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(10)のNMRスペクトルを示す図である。

図6は、本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物(11)のNMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の新規な芳香族アミン誘導体は、下記一般式(1)で表されるものである。



一般式 (1) において、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～10) のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～20 (好ましくは、核炭素数 5～10) のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～10) のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～20) のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基等が挙げられる。

ニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

ただし、一般式(1)において、 A^1 及び A^2 の両方が水素原子である場合はない。

一般式(1)において、 A^1 は、2級もしくは3級のアルキル基又は2級もしくは3級のシクロアルキル基であると好ましく、2級のアルキル基又は2級のシクロアルキル基であるとさらに好ましい。また、 A^2 は、1級もしくは2級のアルキル基であると好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*s*-ブチル基又は*tert*-ブチル基であるとさらに好ましい。

一般式(1)において、 p 及び q はそれぞれ1～5の整数であり、1～3であると好ましい。さらに、 p は1であるとさらに好ましく、 q は1又は2であるとさらに好ましい。

p 、 q がそれぞれ2以上の場合、複数の A^1 、 A^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。

また、 s は1～9の整数であり、1～3であると好ましい。

R^1 は、置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のアシル基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のシクロアシル基を表す。

R^1 の置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のアシル基としては、例えば、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1, 1'-ジメチルペンチル基、1, 1'-ジエチルプロピル基、1-ベンジル-2-フェニルエチル基、1-メトキシエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基等が挙げられる。

R^1 の置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のシクロアシル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基等が挙げられる。

一般式(1)において、 R^1 は、3級のアシル基又は2級のシクロアシル基であると好ましく、*tert*-ブチル基又はシクロヘキシル基であるとさらに好ましく、シクロヘキシル基であると特に好ましい。

一般式(1)において、 t は1～9の整数であり、1～3であると好ましい。 t が2以上の場合、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。

R^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアシル基(好ましくは、炭素数1～6)、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基

(好ましくは、核炭素数 5 ～ 10)、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基 (好ましくは、核炭素数 5 ～ 10)、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基 (好ましくは、炭素数 1 ～ 6)、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基 (好ましくは、核炭素数 5 ～ 10)、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基 (好ましくは、核炭素数 5 ～ 20)、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基 (好ましくは、炭素数 1 ～ 6)、又はハロゲン原子を表す。

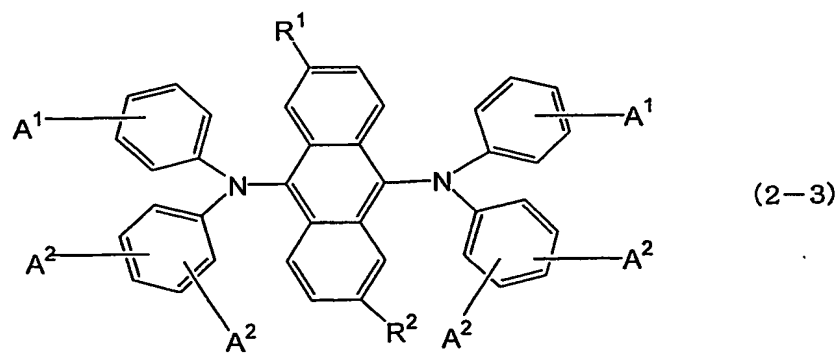
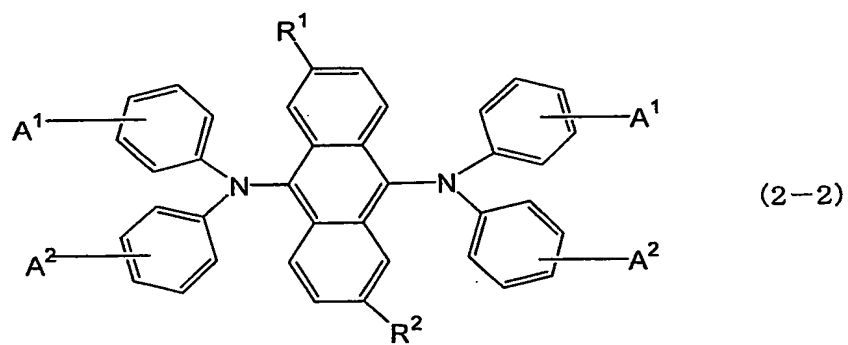
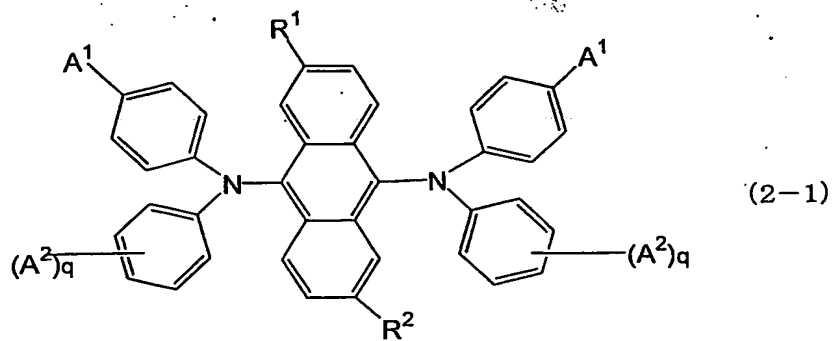
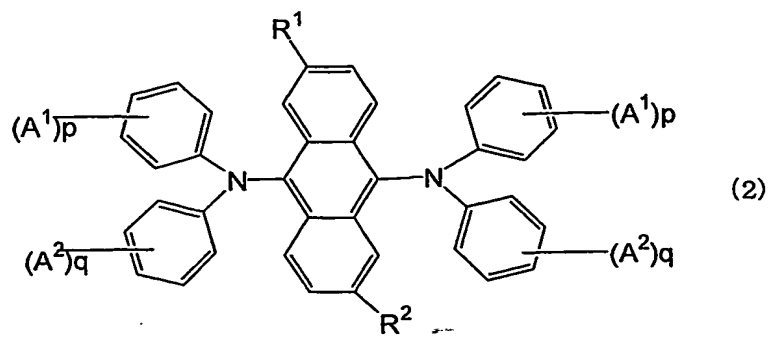
R^2 の置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基及びハロゲン原子の具体例としては、前記 $A^1 \sim A^2$ と同様のものが挙げられる。

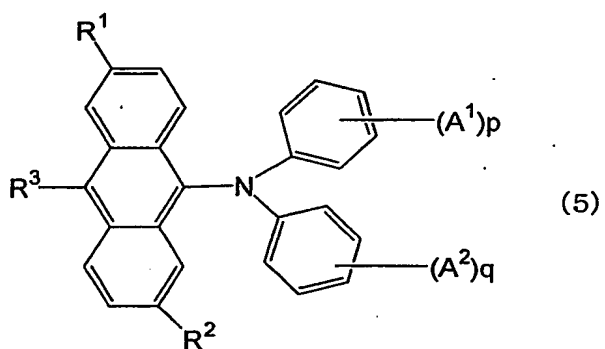
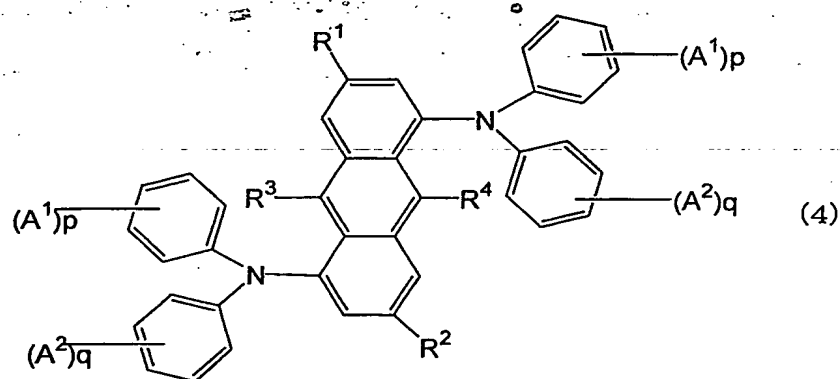
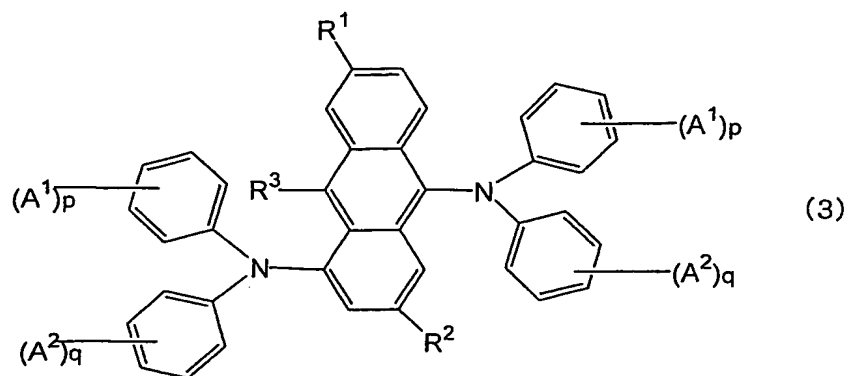
一般式 (1) において、 R^2 は、3 級のアルキル基又は 2 級のシクロアルキル基であると好ましく、 t -ブチル基又はシクロヘキシル基であるとさらに好ましく、シクロヘキシル基であると特に好ましい。

一般式 (1) において、 u は 0 ～ 8 の整数であり、0 ～ 2 であると好ましい。 u が 2 以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なってもよい。

また、一般式 (1) において、 $s + t + u$ は 2 ～ 10 の整数であり、2 ～ 6 であると好ましい。

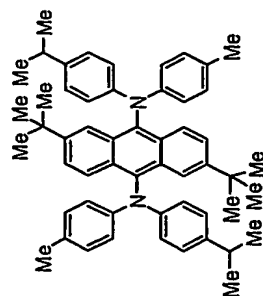
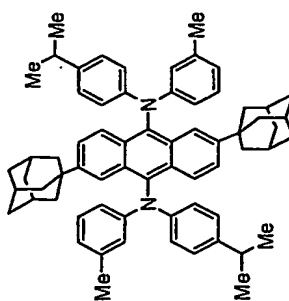
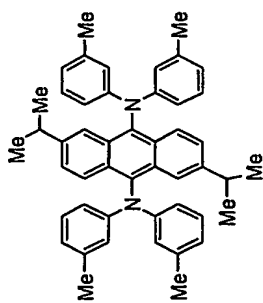
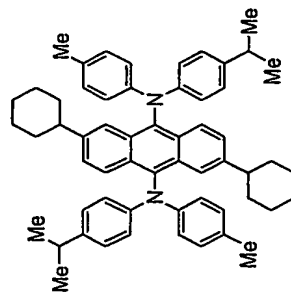
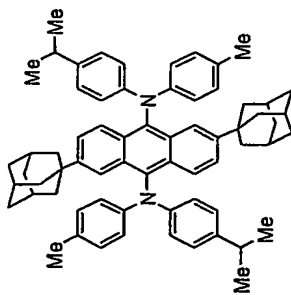
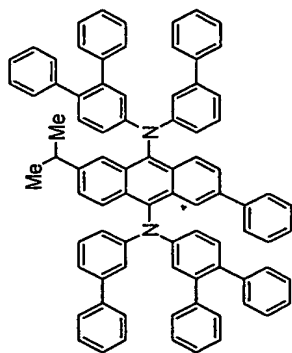
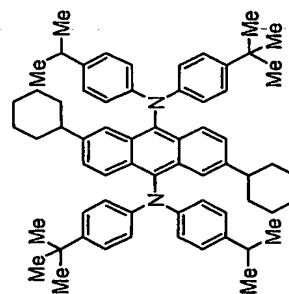
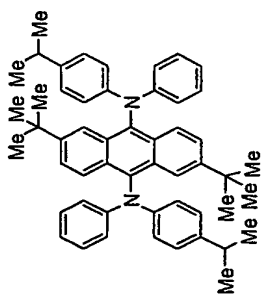
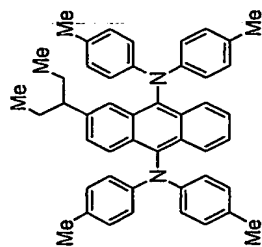
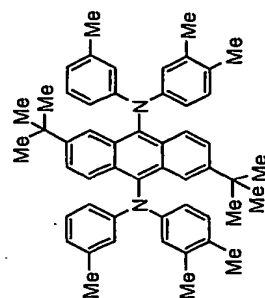
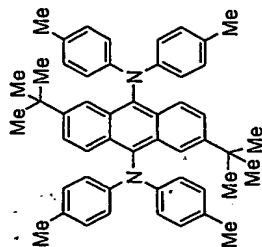
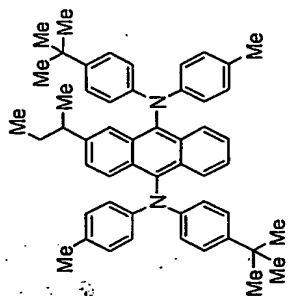
また、本発明の一般式 (1) で表される構造としては、下記一般式 (2)、(2-1) ～ (2-3) 及び (3) ～ (5) のいずれかで表されるものであると好ましい。

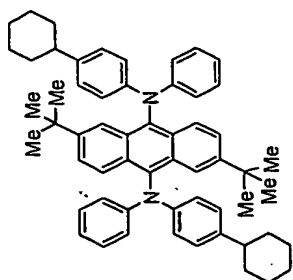




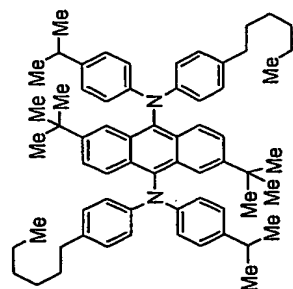
一般式 (2)、(2-1) ~ (2-3) 及び (3) ~ (5) 中、 A^1 、 A^2 、 p 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記一般式 (1) と同じであり、 R^3 及び R^4 は、それぞれ R^2 と同じであり、好ましい基も同じである。

本発明の一般式 (1) ((2)、(2-1) ~ (2-3) 及び (3) ~ (5)) で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Me はメチル基を示す。

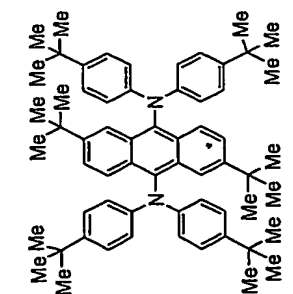




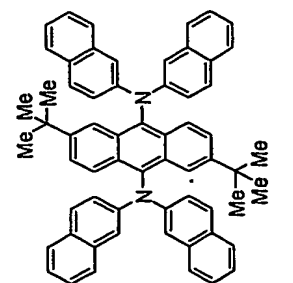
(13)



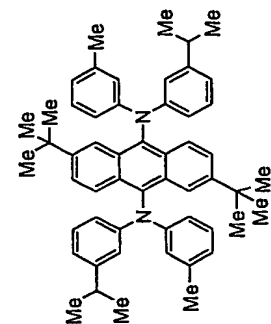
(14)



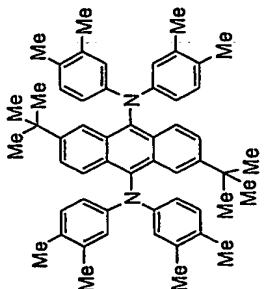
(15)



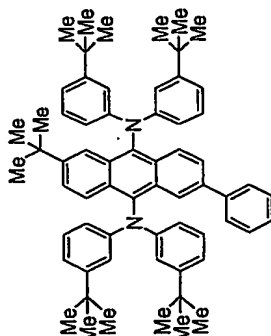
(16)



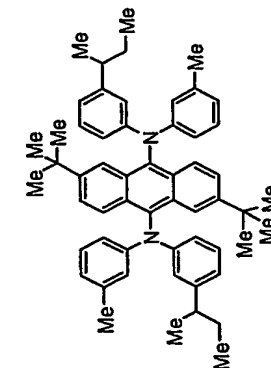
(17)



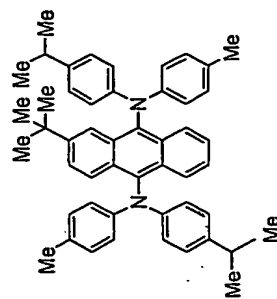
(18)



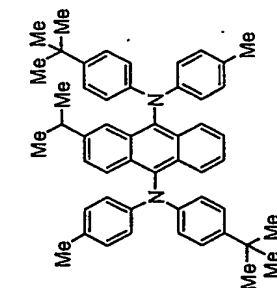
(19)



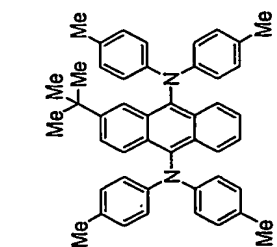
(20)



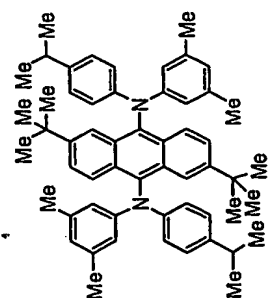
(21)



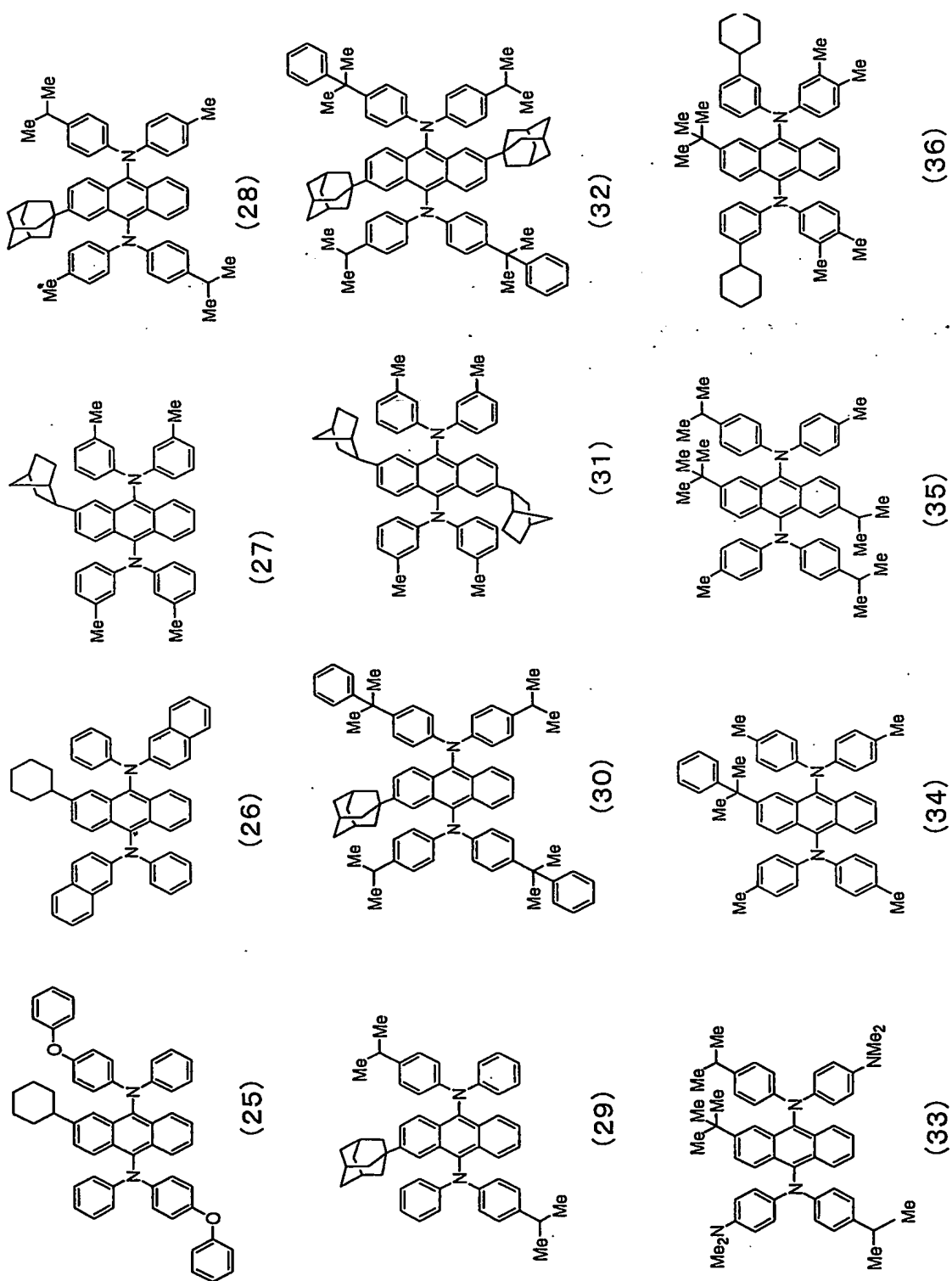
(22)

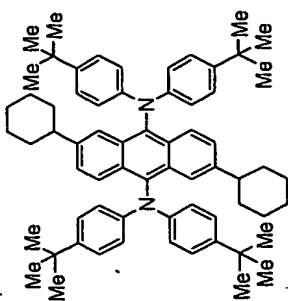


(23)

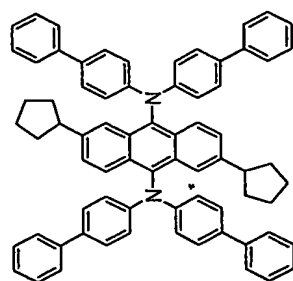


(24)

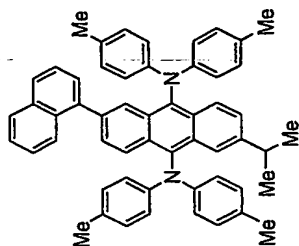




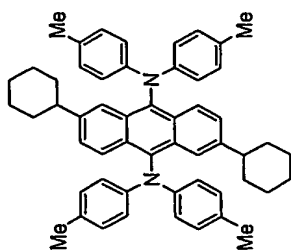
(37)



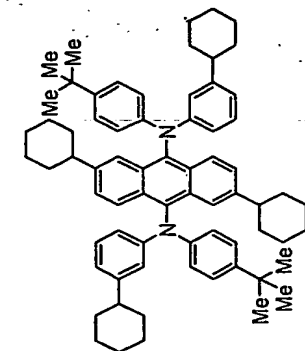
(38)



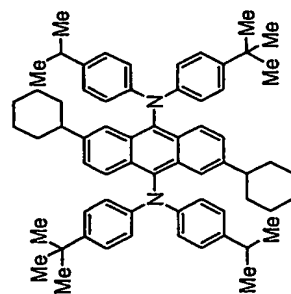
(39)



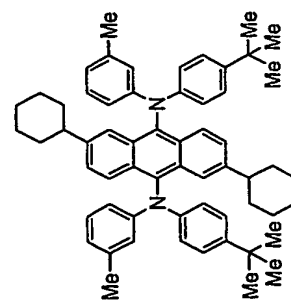
(40)



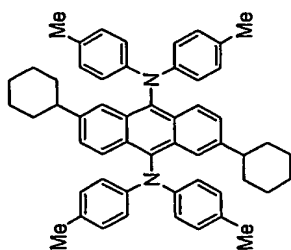
(41)



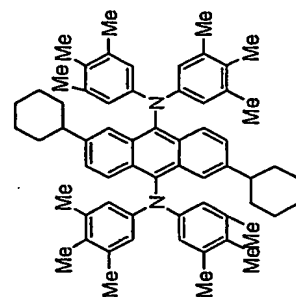
(42)



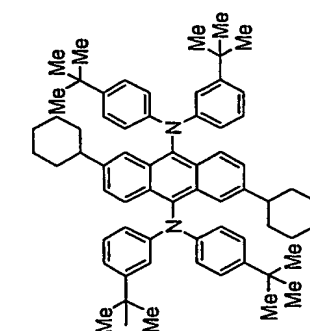
(43)



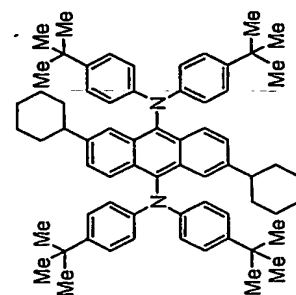
(44)



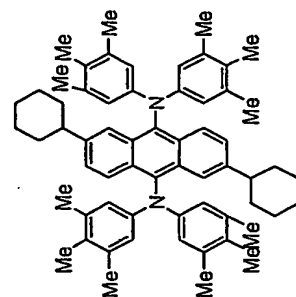
(45)



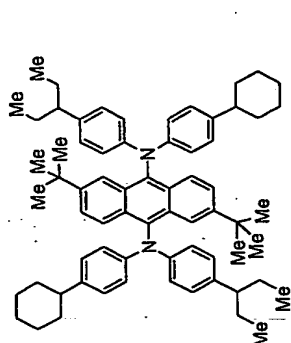
(46)



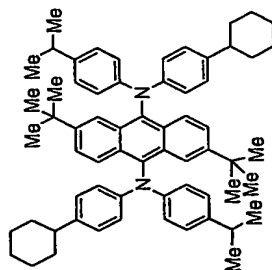
(47)



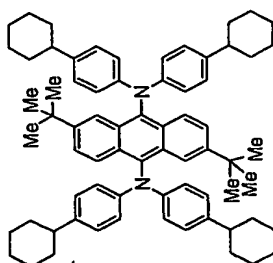
(48)



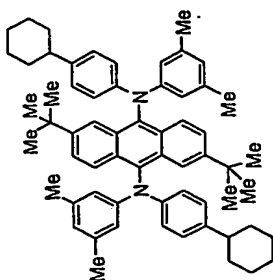
(52)



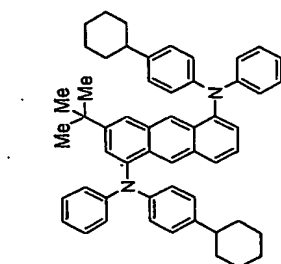
(51)



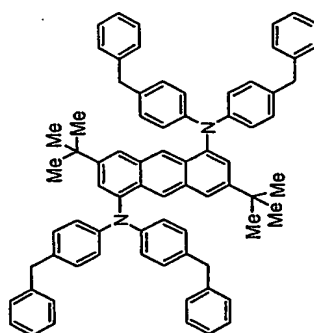
(50)



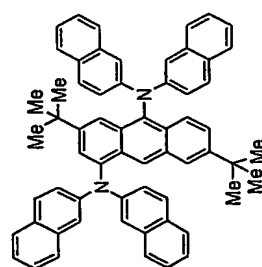
(49)



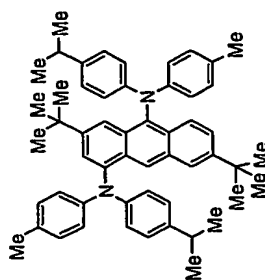
(56)



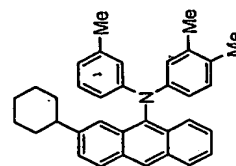
(55)



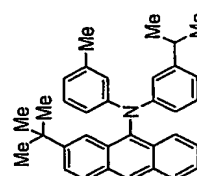
(54)



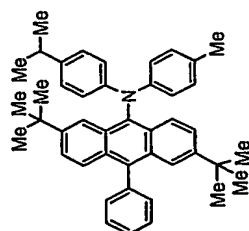
(53)



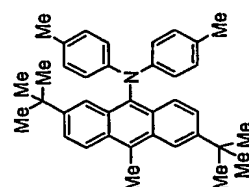
(60)



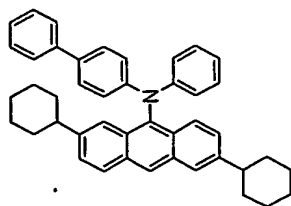
(59)



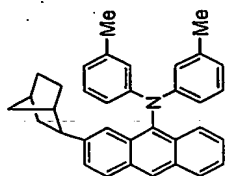
(58)



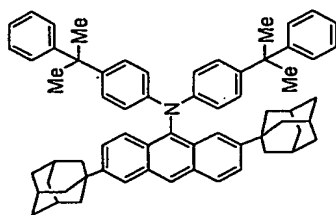
(57)



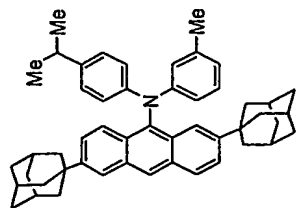
(65)



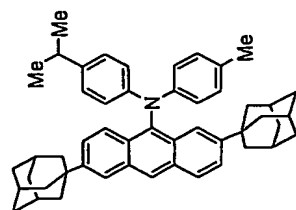
(64)



(63)



(62)



(61)

本発明の一般式（１）で表される化合物は、置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結していることにより、化合物同士の会合が防止されるため、寿命が長くなる。また、アントラセン骨格に嵩高い置換基である２級又は３級のアルキル基もしくはシクロアルキル基を持たせることでアミン構造との立体反発が大きくなるため、さらに寿命等の性能が向上する。また、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が０．３以上である。さらに、金属電極又は有機薄膜層からの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を併せて持ち合わせているので、有機ＥＬ素子用発光材料として有効に用いられ、さらに、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

本発明の有機ＥＬ素子は、陽極と陰極間に一層又は多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有しても良い。一般式（１）の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料として発光層に使用することができる。

本発明の有機ＥＬ素子においては、発光層が、本発明の有機ＥＬ素子用材料を０．１～２０重量％含有すると好ましく、１～１０重量％含有するとさらに好ましい。また、本発明の有機ＥＬ素子用材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。

多層型の有機ＥＬ素子としては、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層したものが挙げられる。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式（１）の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機ＥＬ素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式（１）の化合物と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励

起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ペンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル-4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン-9, 10 - ジアミン、N, N -ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc

、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウ

ム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(1)の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンゲステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、I

TO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の芳香族アミン誘導体を用いることにより、寿命が長く、発光効率及び発光輝度の高い有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例 1（化合物（6）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ（1-アダマンチル）アントラセン 6.0 g（10 mmol）、4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミン 5.6 g（25 mmol）、酢酸パラジウム 0.03 g（1.5 mol%）、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g（3 mol%）、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g（25 mmol）、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.2 g を得た。このものは、NMR スペクトル（図 1 参照）及び FD-MS（フィールドディソープションマススペクトル）の測定により、化合物（6）と同定した（収率 82%）。

なお、NMR スペクトルは、溶媒が CDCl₃、（株）日立製作所製 R-1900（90 MHz）フーリエ変換核磁気共鳴装置にて測定した。

合成例 2（化合物（7）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-tert-ブチルアントラセン 4.5 g（10 mmol）、4-イソプロピルジフェニルアミン 5.2 g（25 mmol）、酢酸パラジウム 0.03 g（1.5 mol%）、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g（3 mol%）、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g（25 mmol）、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 6.0 g を得た。このものは、NMR スペクトル（図 2 参照）及び FD-MS の測定により、化合物（7）と同定した（収率 85%）。なお、NMR スペクトル

ルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 3（化合物（8）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-tert-ブチルアントラセン 4.5 g (10 mmol)、p, p'-ジトリルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 6.3 g を得た。このものは、NMR スペクトル（図 3 参照）及び FD-MS の測定により、化合物（8）と同定した（収率 93%）。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 4（化合物（9）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-tert-ブチルアントラセン 4.5 g (10 mmol)、4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミン 5.6 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.0 g を得た。このものは、NMR スペクトル（図 4 参照）及び FD-MS の測定により、化合物（9）と同定した（収率 95%）。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 5（化合物（10）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-シクロヘキシルアントラセン 5.0 g (10 mmol)、4-イソプロピルフ

フェニル-p-トリルアミン 5.6 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.1 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 5 参照) 及び FD-MS の測定により、化合物 (10) と同定した (収率 90%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

合成例 6 (化合物 (11) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2,6-ジ-シクロヘキシルアントラセン 5.0 g (10 mmol)、4-tert-ブチルフェニル-4-イソプロピルフェニルアミン 6.7 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、tert-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 8.3 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 6 参照) 及び FD-MS の測定により、化合物 (11) と同定した (収率 95%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

実施例 1

25×75×1.1 mm サイズのガラス基板の上に、膜厚 120 nm のインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄したのち、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、N',N''-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N',N''-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジアミンを 60 nm の厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、N,N,N',N'-テトラキス(

4-ビフェニル)-4,4'-ベンジジン)を20nmの厚さに蒸着した。次いで、10,10'-ビス[1,1',4',1'']テルフェニル-2-イル-9,9'-ビアントラセニルと上記化合物(6)とを、重量比40:3で同時蒸着し、厚さ40nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウムを20nmの厚さに蒸着した。次に、フッ化リチウムを1nmの厚さに蒸着し、次いで、アルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このフッ化リチウム/アルミニウム膜は陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧7.0V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率20cd/A、発光輝度2011cd/m²の緑色発光(発光極大波長:530nm)が得られた。また、初期輝度3000cd/m²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は4500時間であった。

実施例 2

実施例1において、化合物(6)の代わりに化合物(9)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧7.5V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率19cd/A、発光輝度1914cd/m²の緑色発光(発光極大波長:527nm)が得られた。また、実施例1と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は4000時間であった。

実施例 3

実施例1において、化合物(6)の代わりに化合物(10)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧7.0V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率22cd/A、発光輝度2201cd/m²の緑色発光(発光極大波長:529nm)が得られた。また、実施例1と同様にして

連続通電試験を行ったところ、半減寿命は5000時間であった。

実施例 4

実施例 1 において、化合物 (6) の代わりに化合物 (11) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 7.0 V、電流密度 10 mA/cm²にて、発光効率 24 cd/A、発光輝度 2411 cd/m²の緑色発光（発光極大波長：529 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は6000時間であった。

比較例 1

実施例 1 において、化合物 (6) の代わりに 9,10-ビス（ジフェニルアミノ）アントラセンを用いて、有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 6.8 V、電流密度 10 mA/cm²にて、発光効率 9 cd/A、発光輝度 987 cd/m²の黄色発光（発光極大波長：555 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は1500時間と短かった。

比較例 2

実施例 1 において、化合物 (6) の代わりに 2-メチル-9,10-ビス（ジフェニルアミノ）アントラセンを用いて、有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 6.8 V、電流密度 10 mA/cm²にて、発光効率 8 cd/A、発光輝度 805 cd/m²の黄色発光（発光極大波長：558 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は700時間と短かった。

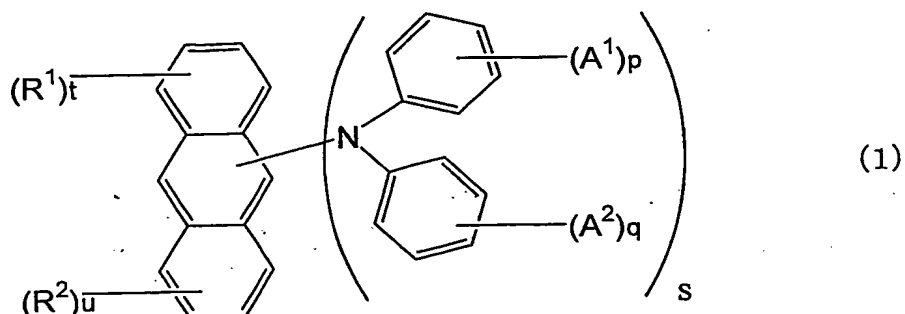
産業上の利用可能性

本発明の新規な芳香族アミン誘導体を発光材料として使用した有機 EL 素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用

しても劣化しづらく寿命が長い。このため、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体。



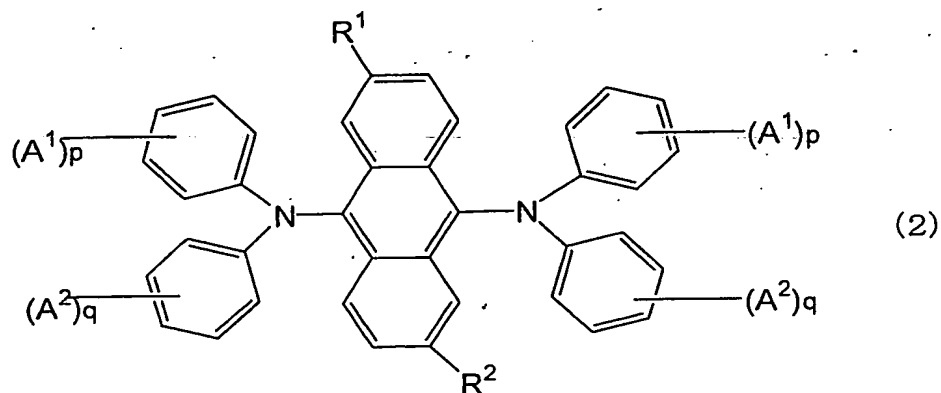
(式中、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 p 及び q はそれぞれ1～5の整数であり、 s は1～9の整数である。 p 、 q がそれぞれ2以上の場合、複数の A^1 、 A^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。ただし、 A^1 及び A^2 の両方が水素原子である場合はない。

R^1 は、置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のシクロアルキル基を表し、 t は1～9の整数である。 t が2以上の場合、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 R^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオ

キシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 u は 0 ～ 8 の整数である。 u が 2 以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なってもよい。

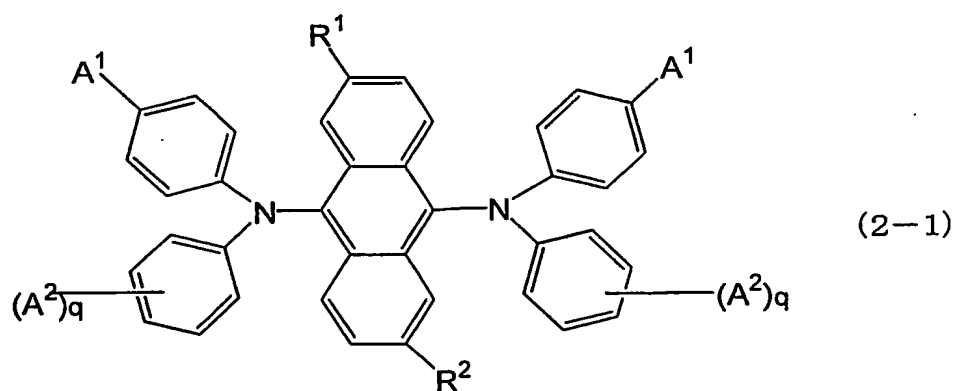
$s + t + u$ は 2 ～ 10 の整数である。)

2. 下記一般式 (2) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。



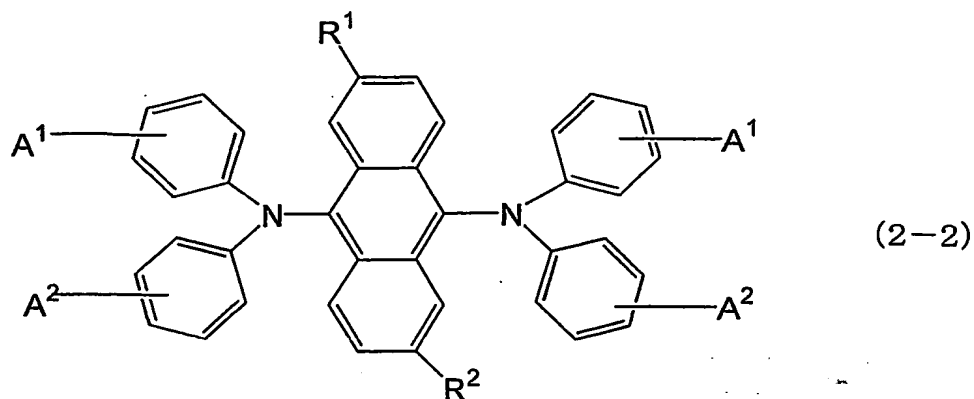
(式中、 A^1 、 A^2 、 p 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。)

3. 下記一般式 (2-1) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。



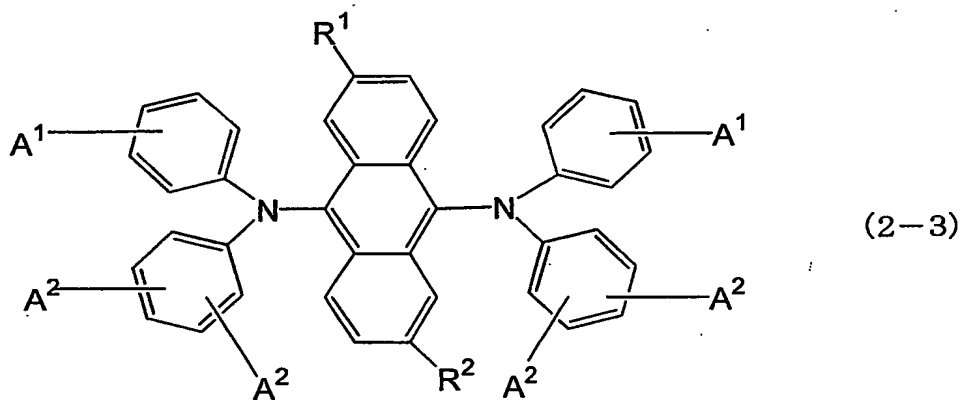
(式中、 A^1 、 A^2 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。)

4. 下記一般式 (2-2) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。



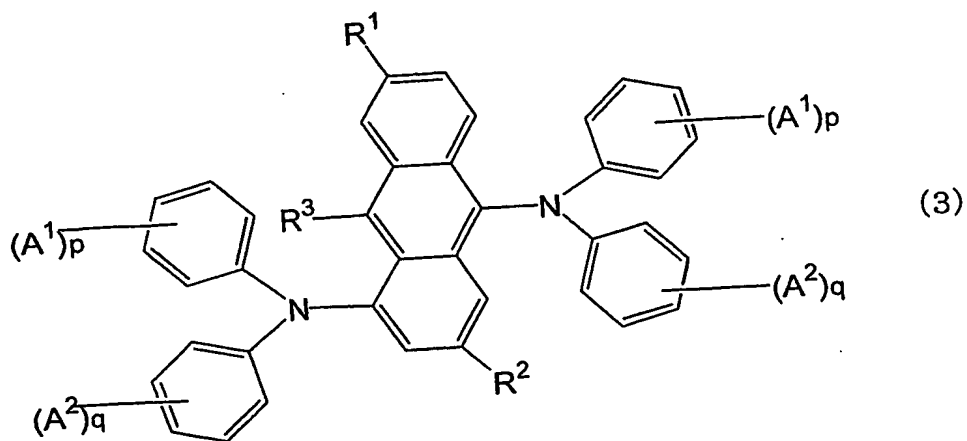
(式中、 A^1 、 A^2 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。)

5. 下記一般式(2-3)で表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。



(式中、 A^1 、 A^2 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。)

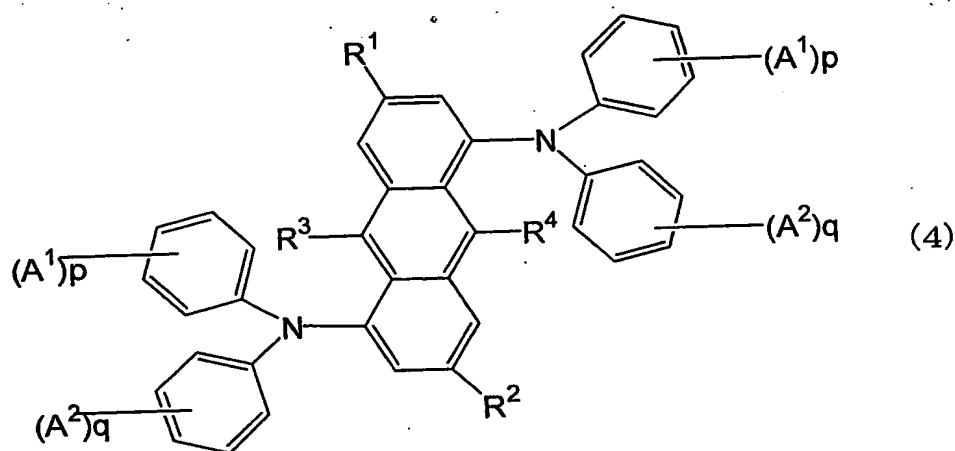
6. 下記一般式(3)で表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。



(式中、 A^1 、 A^2 、 p 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。)

R^3 は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。)

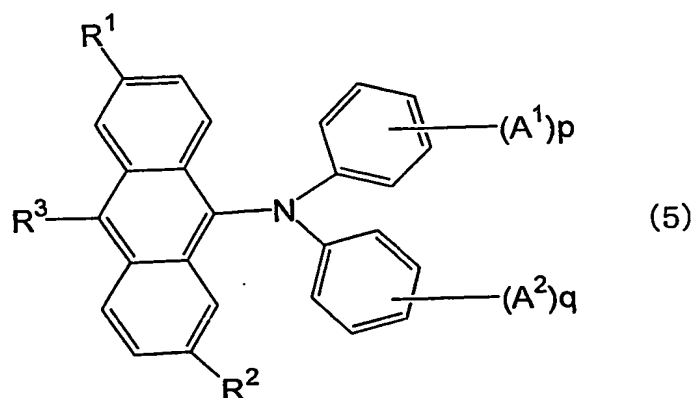
7. 下記一般式 (4) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。



(式中、 A^1 、 A^2 、 p 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。)

8. 下記一般式 (5) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。



(式中、 A^1 、 A^2 、 p 、 q 、 R^1 及び R^2 は、前記と同じである。

R^3 は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。)

9. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記発光層が、前記芳香族アミン誘導体を含有する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

図1

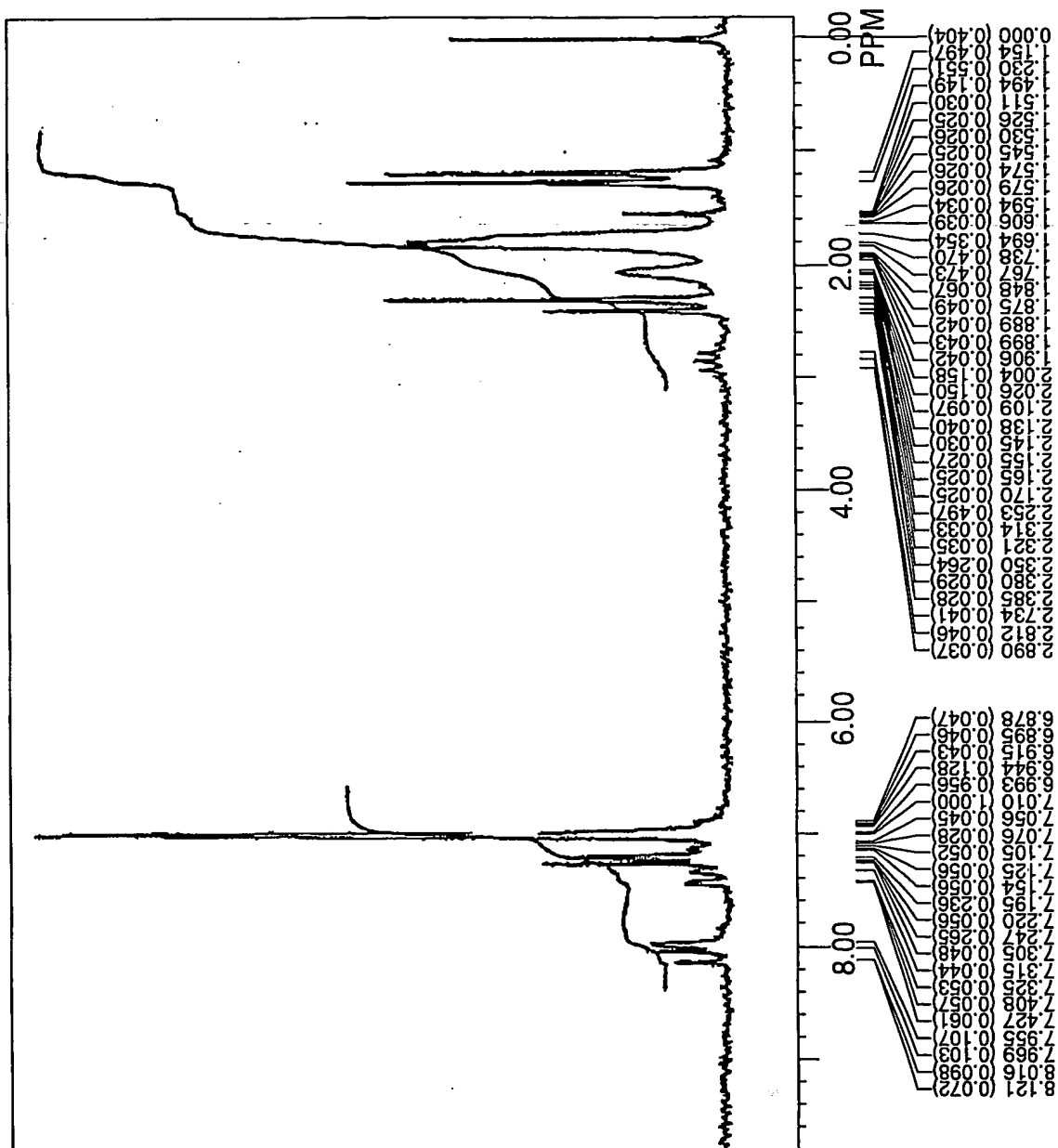


図2

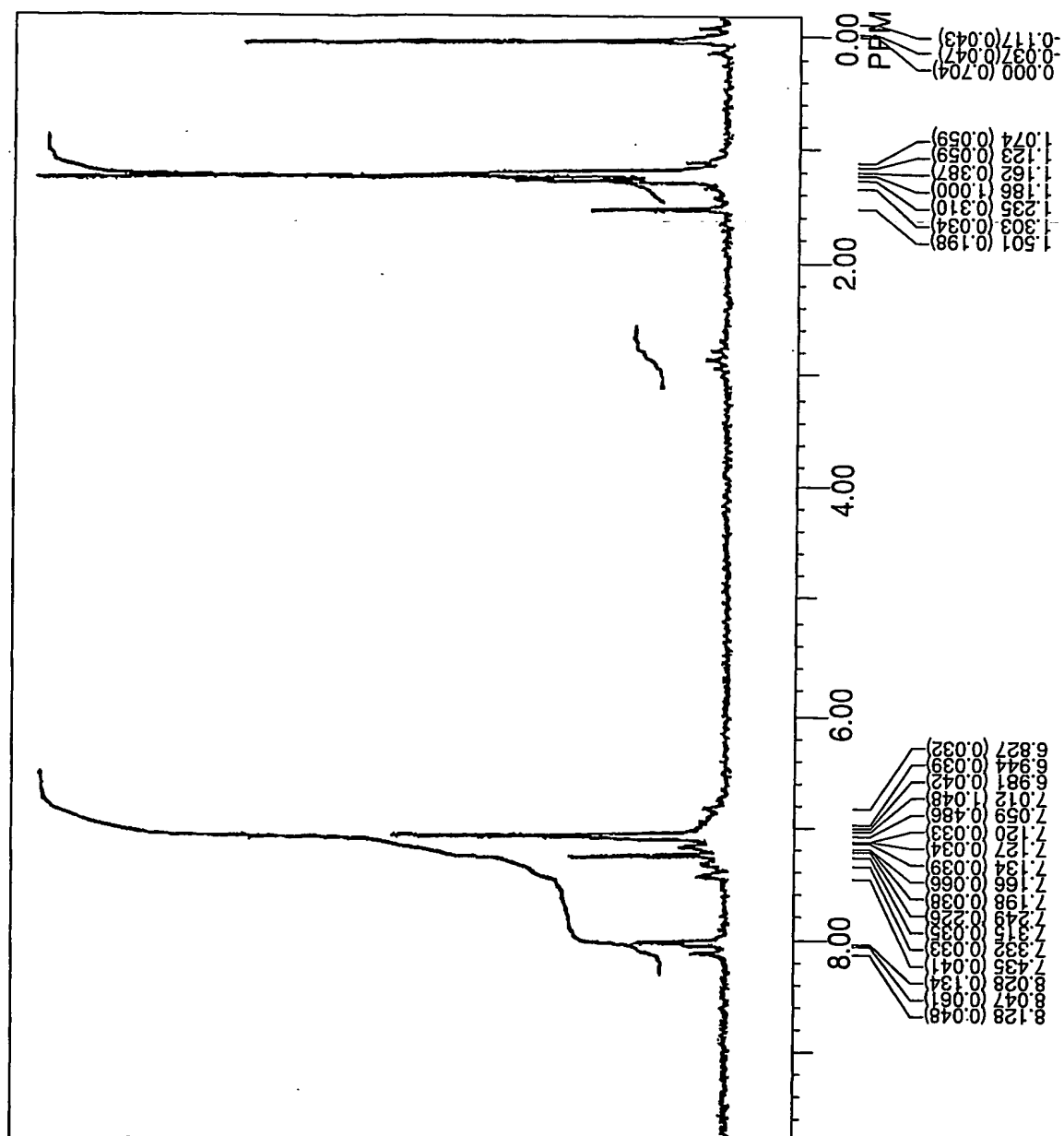


図3

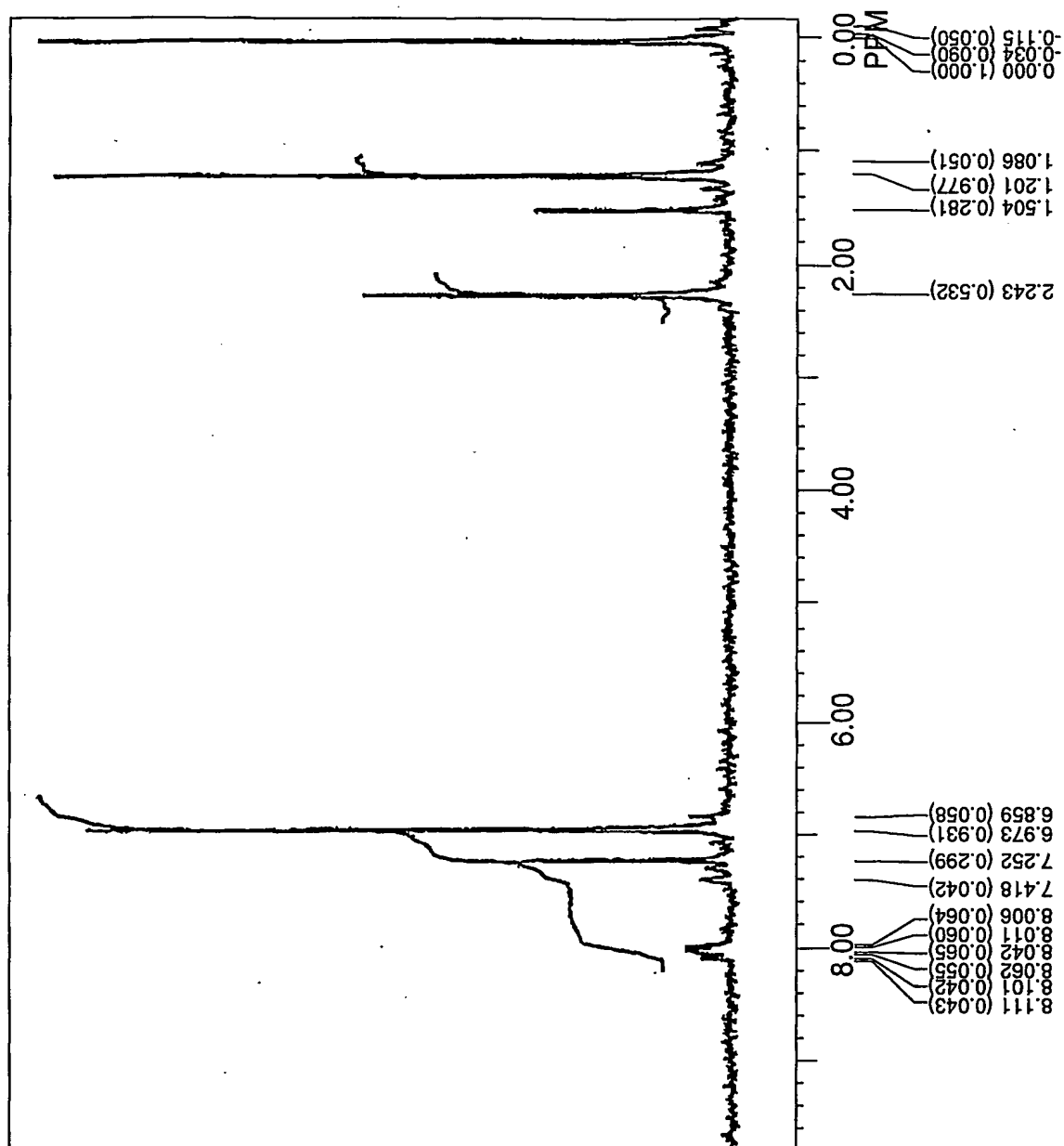


図4

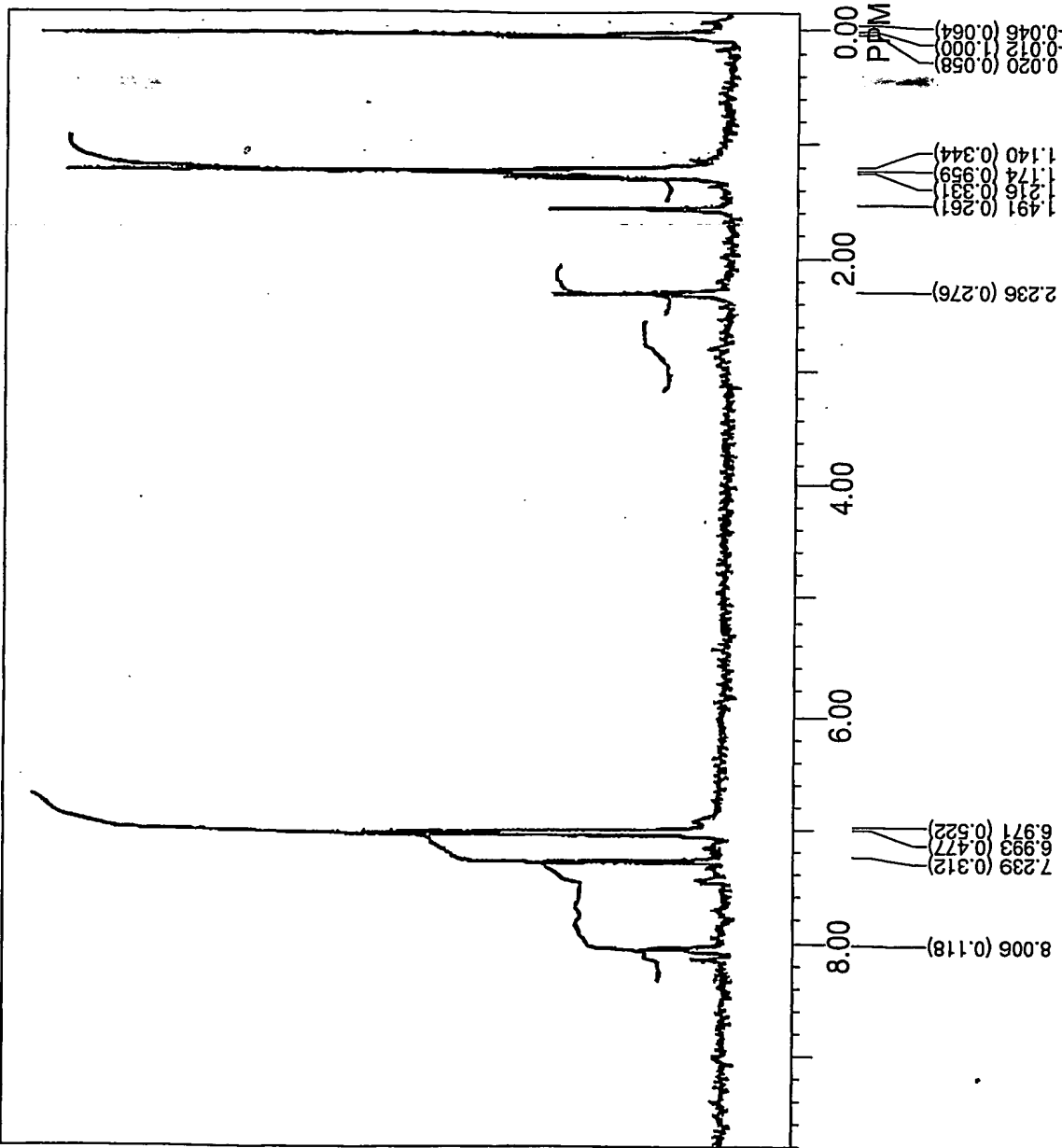


图5

図5

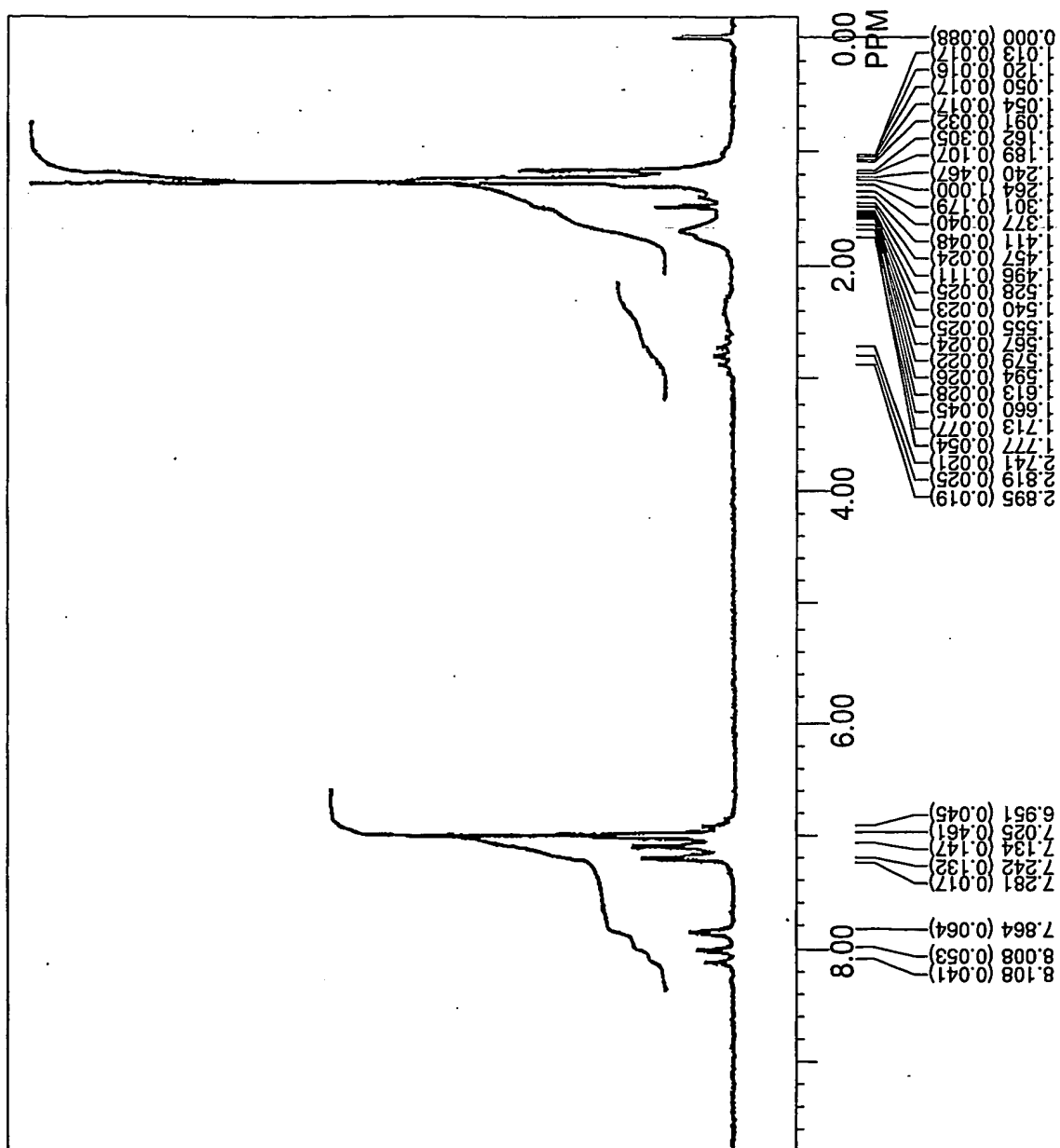
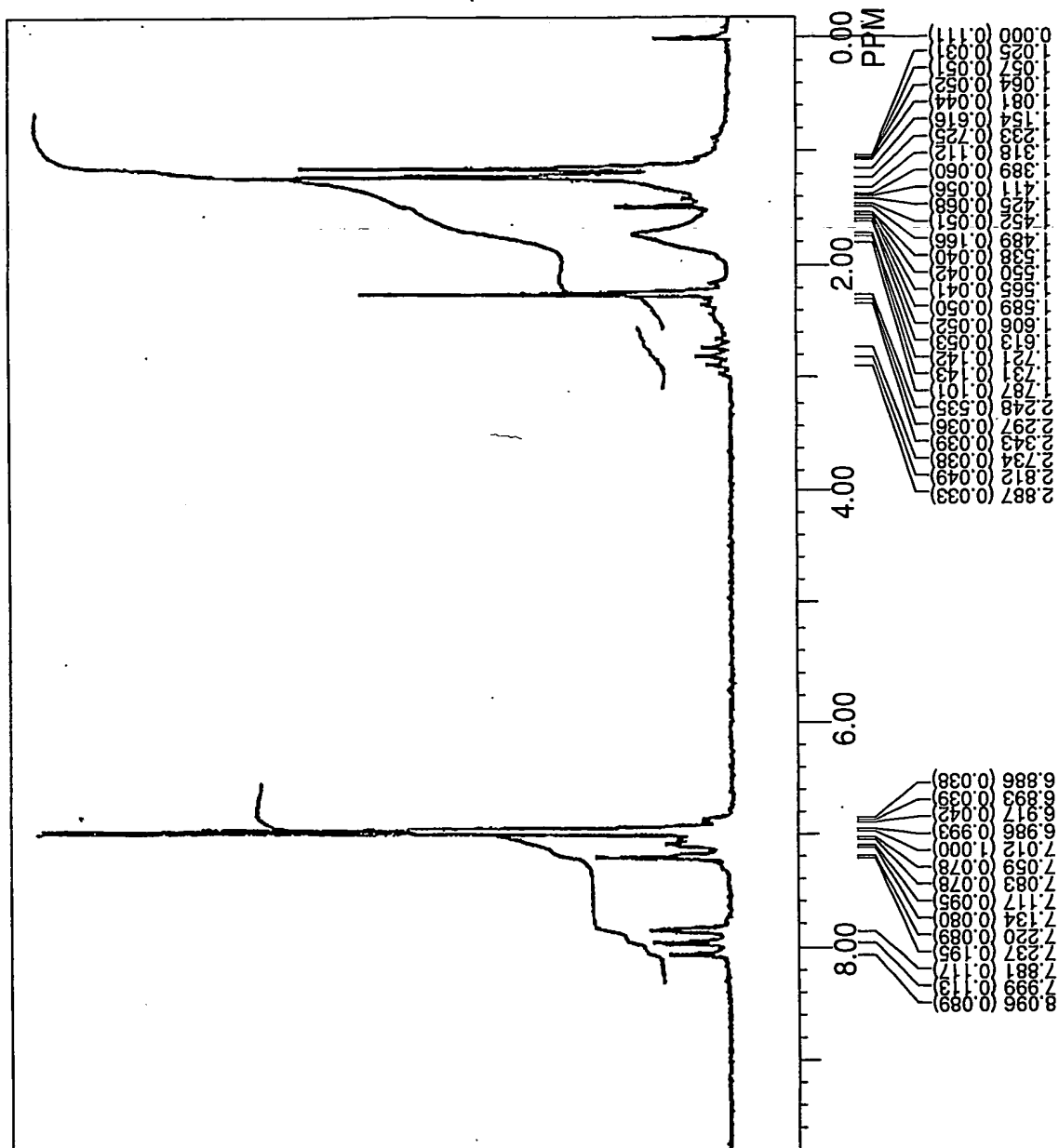


图6

图6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C211/61, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C211/61, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | US 6251531 B1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), General formula [2] & JP 10-72580 A & JP 10-72581 A | 1-5, 9, 10 6-8 |
| X A | EP 765106 A2 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 26 March, 1997 (26.03.97), General formula [2] & EP 1146034 A1 & US 5759444 A | 1-5, 9, 10 6-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C211/61, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C211/61, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|-------------------|
| X A | US 6251531 B1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) 2001.06.26, general formula [2] & JP 10-72580 A & JP 10-72581 A | 1-5, 9, 10 6-8 |
| X A | EP 765106 A2 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 1997.03.26, general formula [2] & EP 1146034 A1 & US 5759444 A | 1-5, 9, 10 6-8 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443